

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-185749

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

H01M 4/32

H01M 10/30

(21)Application number : 09-357077

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 25.12.1997

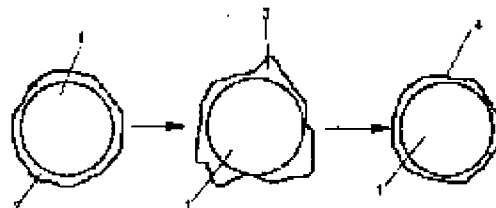
(72)Inventor : KASAHARA HIDEKI
YAO TAKASHI
DANSUI YOSHITAKA
KONISHI HAJIME

(54) ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE OF ITS POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline storage battery having a filling density- enhanced sponge-like substrate, and having a stable cycle life characteristic by improving fluidity and an electrolyte hold property through surface treatment of nickel hydroxide powder surface-coated with the powder layer of cobalt hydroxide.

SOLUTION: Nickel hydroxide powder 1 surface-coated with a cobalt hydroxide powder layer 2 is heat treated, and particle surfaces are rubbed by a stone grist mill type crushing device so as to crush surface protruding matter 3 to obtain powder as active material. This active material powder has little surface unevenness, has good fluidity, and causes an electrolyte amount held by a positive electrode in a battery to be reduced so that a favorable electrolyte distribution is obtained so as to enhance a cycle life characteristic as the battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3351329

[Date of registration] 20.09.2002

JP Hei 11-185749 (translation-in-part)

**"ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURING METHOD
FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL THEREOF"**

[0006]

In view of the above problem, in the present invention, a coating layer of cobalt hydroxide powder is formed on the surface of nickel hydroxide powder in such a state that the layer is free of projections, to improve the fluidity of the powder or the paste, whereby a nickel electrode for alkaline storage battery having a high filling density in the substrate and a long cycle life is provided.

[0010]

The invention according to claim 2 of the present invention defines a specific surface area of the powder, wherein the specific surface area of the active material powder is preferably in the range from 5 to 15 m²/g in order to obtain a fluidity in a powder state or a paste state and to control the amount of the electrolyte included in the positive electrode in the battery to an appropriate level. A significant decrease in the specific surface area causes degradation in the response performance to reduce the utilization rate of the active material. To the contrary, a significant increase in the specific surface area causes excessive improvement in the electrolyte absorption function,

allowing the positive electrode in the battery to retain the electrolyte excessively therein to result in electrolyte shortage in the separator, thereby the cycle life of the battery is degraded.

[0012]

The invention according to claim 5 of the present invention defines a particle size of nickel hydroxide included in the active material, wherein particles having mean particle sizes in the range from 5 to 50 μm are mixed and charged into the substrate, whereby a nickel electrode having an improved filling density in the substrate and an improved capacity density, compared with the conventional electrodes, is obtained.

[0016]

[EXAMPLE]

First, in the first step, nickel hydroxide powder, the surface of which is coated with a layer of cobalt hydroxide powder having a mean particle size of approximately 1 μm , was heat-treated under alkali coexistence at 80 °C for 30 minutes. In the nickel hydroxide powder used herein, a rate of the cobalt hydroxide powder layer to the nickel hydroxide was 7 weight % and a mean particle size was approximately 10 μm .

[0017]

Next, in the second step, the heat-treated powder was

scrubbed with a stone mill type grinder. This is an apparatus for grinding by allowing powder to pass between two grindstones that are rotating at a high speed, the apparatus also being capable of scrubbing the surface of the powder instead of grinding by adjusting the clearance between the grindstones. The powder was subject to surface treatment utilizing the scrubbing function.

[0019]

In the third step, the water content of the obtained active materials A_0 to A_5 was adjusted using pure water, to be formed into a paste state. The paste was then charged into the sponge like porous substrate, to give a nickel positive electrode for nickel-metal hydride storage battery. The nickel positive electrode and a negative electrode formed of a hydrogen absorbing alloy was combined to form an L-A size cylindrical sealed-type nickel-metal hydride storage battery.

[0022]

As mentioned above, according to the present invention, the powder, which was obtained by subjecting nickel hydroxide particles covered with a cobalt hydroxide powder layer on the surface thereof to heat treatment, followed by subsequent surface treatment for crushing the projections on the surface thereof by scrubbing, had a smaller surface roughness and a smaller specific surface area,

compared with the powder without surface treatment applied.

The positive electrode using the powder with surface treatment applied had an abundant fluidity and a high filling density in the substrate, and had a reduced amount of electrolyte in the battery, whereby stable battery properties were obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185749

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/52

H 0 1 M 4/52

4/32

4/32

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-357077

(22) 出願日

平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 笠原 英樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 八尾 剛史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 暖水 慶孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

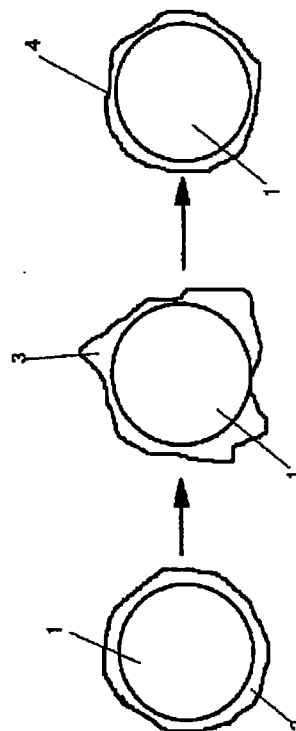
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池とその正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水酸化コバルトの粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末の表面処理によりその流動性と電解液保持性を改善して、スポンジ状基板への充填密度が向上し、且つ安定したサイクル寿命特性を持ったアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末を熱処理し、石臼式粉碎装置により粒子表面をこすって表面突起物を押しつぶして得られた粉末を活物質とする。この活物質粉末は表面の凹凸が少なく、流動性が良く、しかも電池内で正極が保持する電解液量を低減させることができ、電解液配分を好適にして電池としてのサイクル寿命特性を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】水酸化コバルト粉末の層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末をアルカリ共存下で熱処理する工程と、

この工程で得られた粉末表面をこすって、その表面に存在する突起物を押しつぶす表面処理工程とを備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】正極活物質粉末の比表面積が $5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】水酸化コバルト粉末層で表面が被覆され、アルカリ共存下で熱処理された水酸化ニッケル粉末の前記表面処理工程が、石臼式粉碎装置によるこすりつけである請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】水酸化ニッケル粉末の表面を被覆する水酸化コバルト粉末の付与量は、水酸化ニッケルに対してその $2 \sim 10$ 重量%である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】正極活物質粉末は、その平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末をアルカリ共存下で熱処理し、得られた粉末の表面をこすって表面の突起物を押しつぶした粉末を活物質とした正極と、水素吸蔵合金粉末からなる負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを組み合わせ構成したニッケル-水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池のニッケル正極、とくに非焼結式ニッケル正極とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ蓄電池は通信機器等の普及に伴い、その電源として高容量化が強く望まれている。これまでは、正・負極の高容量化およびセパレータの薄膜化等によって電池としての高容量化がなされてきた。特にニッケル-水素蓄電池は正極の容量規制によって電池設計されているため、正極の高容量化が急務とされていた。

【0003】以下、アルカリ蓄電池用正極として広く用いられるニッケル極について説明する。

【0004】アルカリ蓄電池用の正極としては、大別して焼結式と非焼結式がある。前者は、ニッケル粉末を焼結して得た多孔度 80% 程度の多孔質焼結基板に硝酸ニッケル水溶液等の塩溶液に含浸し、次いで、アルカリ水溶液中に浸漬するなどして、前期基板に水酸化ニッケル活物質を生成させて製造するものである。この方式は、基板の多孔度をこれ以上向上させるのは困難であり、充

填される水酸化ニッケル量を増加させることができず、高容量化には適していない。また、後者の非焼結式正極としては、特開昭 $60-131765$ 号公報に球状水酸化ニッケルをスポンジ状ニッケル基板に充填して用いることが提案されている。これにより、基板に活物質を均一に、かつ高密度に充填することが可能になり、焼結式基板に比べ高容量化が可能である。この非焼結式基板に充填する活物質は、球状水酸化ニッケルに導電剤として水酸化コバルト、一酸化コバルトのようなコバルト化合物や、金属コバルト、金属ニッケル等を添加したものが主に用いられ、水酸化ニッケルの利用率が向上することは広く知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年では、特開平 $8-148145$ 号公報等で水酸化コバルトが偏在した水酸化ニッケル粉末をアルカリ水酸化物と酸素の共存下で加熱し、偏在した水酸化コバルトを高次コバルト酸化物に変化させ活物質とするニッケル極として提案されている。この偏在した水酸化コバルトを高次コバルト酸化物に変化させる際の反応は $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HCoO}_2 \rightarrow$ 高次コバルト酸化物と言う経緯が考えられ、その際一部溶解反応を伴うために水酸化ニッケル粉末表面に偏在する高次コバルト酸化物は、凹凸が多く、酸化する以前の粒子と比較して比表面積が増大する。従って粒子間の導電性は向上するものの、電池内で正極が保持する電解液量はこれまでよりも多分な量となっており、負極やセパレータのそれとのバランスを欠き、電池として寿命特性の劣化要因となる。また、水酸化ニッケル粉末表面の水酸化コバルト粒子は、高次コバルト酸化物に変化させる時に、溶解反応に伴う粒子同士の凝集を作りやすく、粉末あるいはペーストとしての流動性が悪化し、これが原因となって非焼結式基板への充填性を低下させる。

【0006】本発明は上記問題点に鑑み、水酸化ニッケル粉末表面に突起物のない状態で水酸化コバルト粉末の被覆層を形成するものであり、これによって粉末あるいはペーストの流動性をよくし、基板への充填密度が高く、サイクル寿命の長いアルカリ蓄電池用ニッケル極を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル極は、水酸化コバルト粉末粒子の層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末を、アルカリ共存下で熱処理し、得られた粉末を例えば石臼式粉碎装置により表面をこすりつけるように表面処理することにより得られた粉末を活物質粒子とするアルカリ蓄電池用ニッケル極である。

【0008】上記石臼式粉碎装置により粉末表面をこすりつけるように処理することで、水酸化コバルト粒子の凝集を解消して粉末としての比表面積を低減できる。従って、電池内で正極が保持する電解液量は一方的に負極

やセパレータよりも大幅に多くなることはなく、バランスを保って電池としてのサイクル寿命特性を向上させることができる。また、水酸化ニッケル粉末表面の水酸化コバルトを高次コバルト酸化物に転換させる際の、溶解反応に伴う粒子同士の凝集やそれによる突起物も前記のこすりつけにより押しつぶされ、丸みに富んだ粉末となるため、流動性がよく、非焼結式基板への充填性を向上させる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、水酸化コバルト粉末粒子の層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末をアルカリ共存下で熱処理し、ついで例えば石臼式粉碎装置によって表面をこすりつけて表面に存在する突起物を押しつぶす表面処理を施すものであり、この処理によって粉末表面の凹凸は緩和、解消されて丸みのある状態となり、粒子相互間の摩擦が減って流動性が高まり、活物質粉末として基板への充填性を向上させることができる。

【0010】本発明の請求項2に記載の発明は、粉末の比表面積を規定したものであり、粉末状態あるいはペースト状態での流動性と、電池内で正極が保持する電解液量を適量に制御するために、活物質粉末の比表面積は $5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この比表面積の大幅な減少は反応性を低くして活物質の利用率が低下する。また逆に、比表面積の大幅な増大は吸液機能が高まり過ぎ、電池内で正極が電解液を持ちすぎてセパレータが液がれを生じて電池のサイクル寿命が悪くなる。

【0011】本発明の請求項4に記載の発明は、水酸化ニッケル重量に対する水酸化コバルトの比率を規定したものであり、これが2重量%未満では緻密な導電性ネットワークを形成するには不十分であり、また逆に10重量%よりも多量では水酸化ニッケル活物質の充填量の相対的な低下を招く。これらのことから、球状水酸化ニッケルに対する水酸化コバルトの添加比率は2～10重量%が望ましい。

【0012】本発明の請求項5に記載の発明は、活物質をなす水酸化ニッケルの粒径を規定したものであり平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の粒子を組み合わせることで、基板への充填密度および容量密度がこれまでと比較して向上したニッケル極が得られる。

【0013】本発明の請求項6に記載の発明は、水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粒子を熱処理し、その後例えば石臼式粉碎装置によりこすって粉末表面の突起物を押しつぶす表面処理を施すことにより得られた粉末を活物質とした正極と、水素吸蔵合金粉末からなる負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを組み合わせるアルカリ蓄電池としたものである。

【0014】本発明における水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末粒子をアルカリ共存下で熱処理し、ついで石臼式粉碎装置等で表面をこす

て表面突起物を押しつぶすことにより得られた粉末は、処理する以前と比較して粉末表面の凹凸が少なく比表面積が減少して、粒子同士の凝集が減少する。そのことで、電池内で正極が保持する電解液量を適量として電池系の電解液配分を良好にして電池のサイクル寿命特性を向上させることができる。また、粒子同士の凝集が少なく、粒子表面の凹凸も少ないことで、活物質粉末の流動性をよくして基板への充填性、すなわち極板充填密度を向上させることができ、安定した電池特性が得られる。

【0015】以下に、この正極活物質の製造方法およびこの正極活物質を用いたニッケル-水素蓄電池について更に詳しく説明する。

【0016】

【実施例】まず第1の工程では、平均粒径約 $1 \mu\text{m}$ の水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末をアルカリ共存下で 80°C で30分間熱処理した。なお、水酸化コバルト粉末層の水酸化ニッケルに対する比率は7重量%のものをを用い、平均粒径は約 $10 \mu\text{m}$ のものをを用いた。

【0017】ついで第2の工程として、熱処理された粉末を石臼式粉碎装置、これは高回転している2枚の砥石の間に粉末を通すことで粉碎する装置であるが、砥石間の空隙を調整することで、粉碎ではなく粉末表面をこすることもできる。このこする機能を利用して粉末の表面処理を行った。

【0018】石臼式粉碎装置のこする条件は、砥石の隙間を $800 \mu\text{m}$ 、回転数は 1200 rpm とし、比表面積の調整は砥石間に粉末を供給した回数で行い、パス回数を1, 2, 3, 4, 5回の5通りで行い、それぞれを A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 とした。図1は、この表面処理による水酸化ニッケル粉末の形状の変化を示したものである。この図1において、左の絵は水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末を示し、1は水酸化ニッケル粉末粒子、2はその表面を被覆した微細な水酸化コバルト粉末層である。このコバルト被覆された水酸化ニッケル粉末は、アルカリ共存下での熱処理によって表面のコバルト粉末が一部溶解し、部分的に凝集して突起物3を中央の絵のように形成する。この後突起物3を表面にもったコバルト粉末層で被覆されたニッケル粉末は、石臼式粉碎装置で表面がこすられて突起物3が押しつぶされ、処理する以前と比較してコバルト粉末層4の表面の凹凸は少なく丸みをおびて比表面積が減少した、右の絵に示す粉末となる。なお、表面処理をしなかったものを A_0 として用意した。

【0019】第3の工程は、得られた活物質 $A_0 \sim A_5$ の粉末を純水で含水率を整えてペースト状とし、これをスポンジ状多孔体基板に充填し、ニッケル-水素蓄電池のニッケル正極とした。このニッケル正極と水素吸蔵合金によりなる負極と組み合わせ、L-Aサイズの円筒密閉型ニッケル-水素蓄電池を構成した。

【0020】上記のようにして構成されたA₀～A₅までの6種類の電池について、正極板の充填密度を測定した。また、サイクル寿命特性（充電レート1CmAで1時間12分充電し、放電レート1CmAで終止電圧1. *

* 0Vまで放電するサイクルを繰り返し行った時の電池容量の変化を測定したもの）の結果を図2に示す。

【0021】

【表1】

サンプルNo.	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
比表面積(m ² /g)	25	15	12	10	7	5
正極板充填密度(mAh/cc)	650	670	672	673	680	685

【0022】以上のように本実施例によれば、水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粒子を熱処理し、表面をこすって表面の突起物を押しつぶす表面処理を施して得られた粉末は、表面処理していないものと比較して凹凸が少なく比表面積が小さい粉末が得られる。この表面処理した粉末を用いた正極板は、流動性に富み、基板への充填密度が高く、電池内で保持する電解液量も少なく、安定した電池特性が得られた。

【0023】なお、実施例においては水酸化ニッケル重量に対する水酸化コバルトの比率が7重量%のものを用いた使用したが、水酸化コバルトの比率が2重量%よりも少量では緻密な導電性ネットワークを形成するには不十分であり、また10重量%よりも過大では水酸化ニッケル活物質の充填量の低下を招いてしまうことから、水酸化ニッケルに対する水酸化コバルトの比率は2～10重量%であることが望ましい。

【0024】

※

10※【発明の効果】以上のように本発明は、水酸化コバルト粉末層で表面が被覆された水酸化ニッケル粉末をアルカリ共存下で熱処理し、粉末表面の突起物表面をこすって突起物を押しつぶす表面処理を施すことにより得られた粉末を活物質粒子としたアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いることによって、活物質の充填密度が向上し、且つ安定したサイクル寿命特性の電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

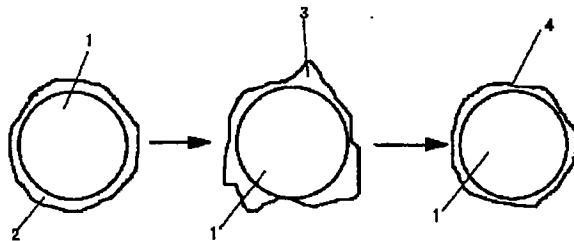
【図1】本発明の表面処理による水酸化ニッケル粉末の形状の変化を示す図

20 【図2】本発明の電池のサイクル特性を示す図

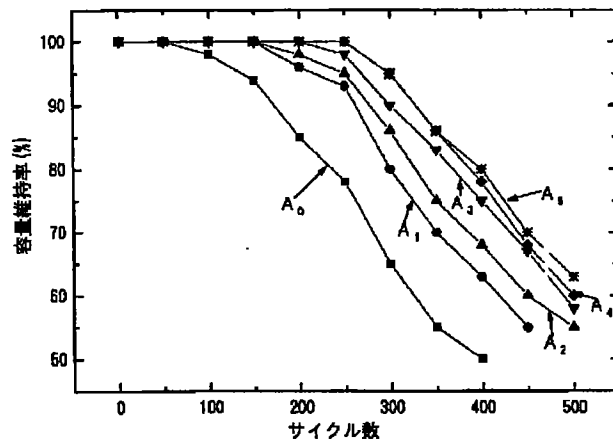
【符号の説明】

- 1 水酸化ニッケル粉末
- 2 酸化コバルト粉末層
- 3 突起物
- 4 コバルト粉末層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小西 始

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内